

Kuvvetli anyonik hidrojellerin polimer çözeltileri içindeki şişme davranışı

Demet MELEKASLAN*, Oğuz OKAY

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Akrilamid (AAm) ve N-izopropilakrilamid'in (NIPA), farklı oranlarda 2-akrilamido-2-metilpropansulfonik asit sodyum tuzu (AMPS) ile serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonundan anyonik hidrojeller sentezlendi. Jellerin %10'dan 100'e kadar değişen hacim oranlarında poli(etilenglikol)(PEG) içeren sulu çözeltiler içersindeki şişme davranışları incelendi. DeneySEL sonuçların teori ile açıklanması için jellerin su ve saf PEG eriyiği içersindeki şişme oranlarından yararlanarak polimer ağyapı-lineer polimer-çözücüden meydana gelen ve sistemi karakterize eden parametreler hesaplandı ve Flory-Huggins eşitliği yardımıyla sistemin teorik şişme oranları elde edildi. Teorik ve deneySEL şişme oranlarının uyum içersinde olduğu görüldü, jellerin PEG çözeltileri içersindeki şişme davranışları açıklandı.

Anahtar Kelimeler: Anyonik hidrojeller, Flory-Huggins eşitliği, serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu, şişme oranları, şişme davranışları.

Swelling behavior of strongly anionic hydrogels in polymer solutions

Abstract

Hydrogels are materials show phase transition by swelling depending on their chemical structure, solvent, pH, temperature, light and electric field etc. In the literature many studies have been published on the swelling behavior of hydrogels in low molecular weight solvents and solvent mixtures. In contrast, a few number of investigations have been reported on the swelling behavior of hydrogels in polymer solutions. In this study of which purpose is determination of swelling behavior of neutral and ionic hydrogels in linear polymer solutions, the neutral and ionic poly(acrylamide) (PAAm) and poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA) gels and poly(ethyleneglycole) (PEG) with different molecular weights were preferred as hydrogels and linear polymer, respectively. The effects of ionic group content, PEG concentration of outer aqueous PEG solution and molecular weight of PEG on the swelling behavior of hydrogels in PEG solutions are investigated. In addition of these effects, for PNIPA gels, the temperature effect on the swelling behavior was also researched. On the other hand, the theoretical calculations were performed to these ternary systems (polymer network-linear polymer-solvent) and tried to predict their swelling behavior by using Flory-Rehner theory. Finding from experiments were compared with the theoretical results and the differences between theory and experimental were interpreted.

Keywords: Flory-Rehner theory, hydrogel, swelling behavior.

*Yazışmanın yapılacağı yazar: Demet MELEKASLAN. dmelek@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 31 63.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış "Akrilamid esaslı anyonik hidrojellerin polimer çözeltileri içindeki şişme davranışları" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 21.11.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 19.02.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Kendi kuru ağırlıklarının birkaç yüz katı kadar su absorplayabilen hidrojeller, kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, pH ve elektrik alan gibi dış uyarımlara bağlı olarak faz geçişi gösteren materyallerdir. Hidrojellerin bu özellikleri, onların başta tıp, kimya ve tarım olmak üzere pek çok alanda kullanımlarına olanak sağlamış ve özellikle son yıllarda yoğun araştırma konusu olmalarına neden olmuştur.

Literatürde noniyonik ve iyonik hidrojellerin düşük molekül ağırlıklı çözücü veya çözücü karışımı içersindeki davranışına dair çok sayıda çalışmaya rastlanmasına karşın, polimer çözeltileri içersindeki davranışlarına ilişkin fazla çalışma bulunmamaktadır (Bastide vd., 1981; Boyer, 1945; Good ve Candau, 1979; Hetcht vd., 1993; Hild vd., 1972; Horkay ve Zrinyi, 1986; Sakurada vd., 1959). Polimer ağyapı-lineer polimer-çözücünden meydana gelen tersiyer sistemler üzerine yapılan ilk teorik çalışmalarda, lineer polimerin jel fazı içersine giremeyeceği öne sürülmüştür (Boyer, 1945). Son zamanlarda yapılan çalışmalar bu durumun gerçek olmadığını, lineer polimerin sistemin termodinamik parametrelerine bağlı olarak jel içersine girebileceğini göstermiştir (Adachi vd., 1989; Poh vd., 1987). Son yıllarda klasik Flory-Huggins (FH) teorisini kullanarak yapılan teorik hesaplamalar, böyle üçlü sistemlerde, birinci dereceden (kesikli) faz geçişinin olabileceği göstermiştir (Khokhlov ve Kramarenko, 1993; Vasilevskaya ve Khokhlov, 1992). Bu durum, sulu PEG çözeltilerine konulan poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPA) ve poli(akrilamido-ko-akrilikasit) (PAAc-PAAm) hidrojellerinde de deneysel olarak kanıtlanmıştır (Ishido vd., 1993; Kayaman vd., 1997). Sonuçlar, lineer polimer konsantrasyonunun artışıyla, ağyapı zincirleri üzerindeki akrilik asit ünitelerinin iyonizasyon derecesinin azaldığını ve bunun sonucunda hidrojelın büzüldüğünü ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmada ise zayıf akrilik asit üniteleri yerine kuvvetli asidik 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit sodyum tuzu (AMPS) üniteleri ağyapıya sokularak, lineer polimer konsantrasyonuna bağlı olarak iyonizasyon derecesindeki azalmanın önüne geçilmiştir.

%1'den 10'a kadar değişen mol oranlarında AMPS içeren PAAm ve PNIPA jellerinin farklı molekül ağırlığına sahip PEG'in %10'dan 100'e kadar değişen hacim oranlarında sulu çözeltileri içersindeki şişme davranışı incelenip, şişme faz diyagramları birbirleriyle karşılaştırılmış ve ortaya çıkan sonuçlar teorik olarak açıklanmıştır.

Deneysel çalışmalar

Hidrojellerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Monomer olarak kullanılan AAm (Merck) 30 °C'nin altında hacimce 70/30 oranında aseton /etanol karışımından kristallendirilerek saflaştırılmış, NIPA (Aldrich) ise herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. İyonik komonomer 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit (AMPS-H⁺, Merck) kaynayan metanolden kristallendirilerek saflaştırılmış ve jel sentezinde kullanılmak üzere stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 20 g. AMPS-H⁺ nin 40 ml. distile su içinde çözünmesi sağlanmıştır. Soğutma altında bu çözeltiye 10 ml. ağırlıkça %30'luk NaOH çözeltisi eklenmiştir. Çözelti pH'ı 7.00 olana kadar 1M NaOH ile titre edilmiş ve distile su ile hacmi 100 ml.ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit sodyum tuzu (AMPS) stok çözeltisinin 1 ml.si 0.966 mmol AMPS içermiştir. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan N,N'-metilenbis (akrilamid) (BAAm, Merck), başlatıcı olarak kullanılan potasyum persulfat (KPS, Merck) ve amonyum persulfat (APS, Merck) ile hızlandırıcı N,N,N',N'-tetraetilmelendiamin (TEMED, Carlo Erba), diğer taraftan PEG eriyikleri (PEG 200, 300, 400, 600 ve 1000, Aldrich) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamışlardır.

Hidrojellerin sentezi

Bu çalışmada %1, 3, 6 ve 10 mol oranları arasında 5 ayrı yük yoğunluğuna (AMPS) (2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit sodyum tuzu içeriğine) sahip PAAm ve PNIPA jelleri sentezlenmiştir. Hidrojellerin sentezinde kullanılan maddeler ve oranları ile sentez şartları Tablo 1'de görülmektedir.

İç çapları 4.5-5 mm. olan cam tüpler içersinde sentezlenen jeller yaklaşık 10 mm. uzunluğunda

parçalar elde edecek şekilde kesilmiş ve 1 gün boyunca içinde fazla miktarda distile su bulunan bir behere aktararak reaksiyona girmemiş monomer vb. maddelerin uzaklaşması sağlanmıştır.

Tablo 1. Hidrojellerin sentez şartları

	PAAm jelleri	PNIPA jelleri
Monomer	AAm	NIPA
İyonik komonomer	AMPS	AMPS
Çapraz bağlayıcı	BAAm	BAAm
Başlatıcı	KPS	APS-TEMED
Monomer konsantrasyonu	0.7 M	0.7 M
Çapraz bağlayıcı oranı	1 / 82	1 / 82
Başlatıcı konsantrasyonu	0.474 mM	3.51 mM
İyonik komonomer oranı	%1-10 mol oranlarında	%1-10 mol oranlarında
Reaksiyon şartları	40°C, N ₂ ortamında, 24 saat	5°C, N ₂ ortamında, 24 saat

Şişme ölçümleri

Şişme denemeleri saf su ve saf PEG eriyiği dahil olmak üzere %10'dan 100'e kadar değişen hacim oranlarında, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG'in sulu çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir.

$$V/V_0 = (D/D_0)^3 \quad (1)$$

Ortam sıcaklığı 25 ± 0.1 °C'ye ayarlanıp, PAAm ve PNIPA jellerinin deneysel şişme oranları bulunmuştur. Jeller, şişme dengesine ulaşabilmeleri için en az bir hafta boyunca çözelti içinde bekletilmişlerdir. Şişme dengesi sağlandıktan sonra dijital kumpas yardımıyla jellerin çapları ölçülmüş ve dengedeki şişme oranı V/V_0 hesaplanmıştır.

Bu eşitliklerde D_0 ve D , sırasıyla jelin sentez sonrası ve şişmiş çaplarını, V_0 ve V ise bu durumlara karşılık gelen jelin hacimlerini göstermektedir.

Denge konumuna kadar şişmiş konumda olan hidrojellerin hacimce şişme oranları q_v (şişmiş jel hacminin kuru jel hacmine oranı) ve şişmiş jeldeki ağyapı hacim fraksiyonu v_2 aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$q_v = \frac{1}{v_2} = \frac{(V/V_0)}{v_2^0} \quad (2)$$

Denklemden v_2^0 , sentez sonrası jelin ağyapı hacim fraksiyonunu göstermekte olup:

$$v_2^0 = C_0 \bar{V}_r \quad (3)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

Eşitlikte C_0 , başlangıç monomer konsantrasyonu (0.7×10^{-3} mol/ml), \bar{V}_r ise ağyapıdaki ünitelerin ortalama molar hacmi (ml/mol) dir.

AAm, NIPA ve AMPS'nin molekül ağırlıkları sırasıyla 71, 113 ve 229 g/mol olduğundan PAAm ve PNIPA jellerine ait \bar{V}_r değerleri sırasıyla 4 ve 5 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\bar{V}_r = [229 x_i + 71(1 - x_i)] / \rho_{PAAm} \quad (4)$$

$$\bar{V}_r = [229 x_i + 113(1 - x_i)] / \rho_{PNIPA} \quad (5)$$

Eşitliklerde x_i , iyonik komonomer mol fraksiyonunu göstermektedir. Diğer taraftan ρ polimer yoğunluğu tüm jeller için PAAm'in yoğunluk değeri olan 1.35 g/ml alınmıştır (Ilavsky, 1982).

Absorpsiyon ölçümleri

Jel örnekleri içersindeki PEG konsantrasyonları refraktometrik yöntemle belirlendi. Ölçümlerde Abbe refraktometre kullanıldı. Bunun için önce PEG çözeltileri içersinden çıkarılan jeller, yüzeylerinde PEG çözeltisi kalmaması için çok hızlı bir şekilde saf su ile yıkandı. Daha sonra,

ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen saf su içersine konularak jel içersindeki PEG zincirlerinin jelden dışarı çıkması sağlandı. 0.1-0.4 ml hacmindeki jeller için 8 ml, 0.4-1 ml hacmindeki jeller içinse toplam 20 ml su harcanmış oldu. Herbir ekstraksiyon işlemi bir hafta sürdü ve işlem süresince en az iki kez çözücü tazelendi. Jelin dışındaki bu çözelti ile suyun refraktif indeksleri eşit hale gelince işleme son verildi. Ekstrakte edilmiş PEG çözeltilerinin miktarı, daha önceden konsantrasyonu belirli standart PEG çözeltilerinin refraktif indekslerinden elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla saptandı.

Teori

Deneysel şişme verileri klasik Flory-Rehner teorisi ile incelenmiştir. Flory-Rehner teorisine göre yapılan hesaplamalar sonucunda, denge durumuna ulaşmış jeller için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2 + \frac{1}{N} \left(v_2^{1/3} v_2^{0.2/3} - \frac{v_2}{2} \right) - f v_2 = 0 \quad (6)$$

$$(1/y) \ln(1 - v_2) + v_2/y + \chi_{23} v_2^2 + N^{-1} \left(v_2^{1/3} v_2^{0.2/3} - v_2/2 \right) - v_2 f = 0 \quad (7)$$

$$\ln \left(\frac{1 - v_2 - v_3}{1 - \phi} \right) + (v_2 + v_3 - \phi) - (v_3 - \phi)/y + \chi_{12} v_2^2 + \chi_{13} (v_3^2 - \phi^2) + (\chi_{12} + \chi_{13} - \chi_{23}) v_2 v_3 + N^{-1} \left(v_2^{1/3} v_2^{0.2/3} - v_2/2 \right) - f v_2 = 0 \quad (8)$$

$$- \ln \left(\frac{1 - v_2 - v_3}{1 - \phi} \right) + (1/y) \ln (v_3 / \phi) + 2\chi_{13} (v_3 - \phi) + (\chi_{23} - \chi_{12} - \chi_{13}) v_2 = 0 \quad (9)$$

6 no.lu eşitlik jelin saf su, 7 no.lu eşitlik ise saf polimer eriyiği içersinde şişme dengesi durumları için geçerlidir. 8 ve 9 no.lu eşitlikler ise

jellerin polimer çözeltisi içersindeki şişme durumu içindir. Eşitliklerde χ_{12} , χ_{23} ve χ_{13} , sırasıyla çözücü-polimer ağyapı, polimer ağyapı-lineer polimer ve çözücü-lineer polimer etkileşme parametrelerini, v_3 jel içersindeki lineer polimer hacim fraksiyonu, y ise lineer polimer zincirlerinin segment sayısını göstermektedir. Diğer taraftan, N , polimer ağyapıdaki iki çapraz bağ noktası arasındaki segment sayısına, f , ağyapının etkin yük yoğunluğuna, ϕ ise jel fazı dışındaki lineer polimer çözeltisinin polimer hacim fraksiyonuna karşılık gelmektedir.

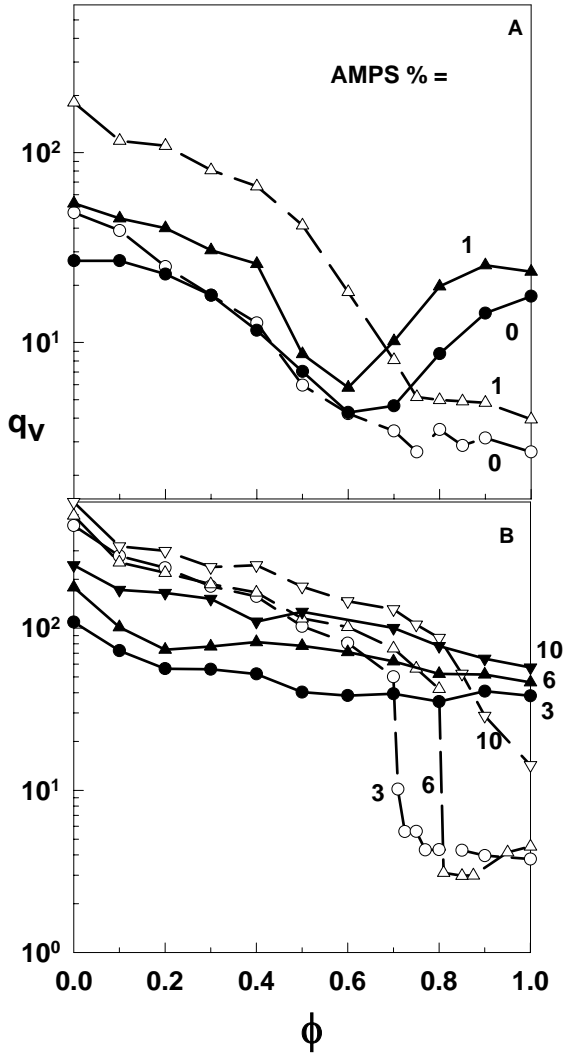
Deneysel sonuçların Flory-Rehner teorisi ile değerlendirilmesi

Şekil 1'de iyonik ve iyonik olmayan PAAm ve PNIPA jellerinin PEG çözeltileri içersindeki hacimce şişme oranları (q_v), dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu (ϕ) ile değişimi görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi PEG eriyiklerinde ($\phi = 1$) NIPA jellerinin hacmi, aynı miktarda iyonik grup içeren AAm jellerinden yaklaşık 50 kat daha fazladır. Bunun nedeni, ağyapı zincirleri üzerindeki izopropil (IP) gruplarının ağyapı ve PEG segmentleri arasında çekim kuvvetleri oluşturması ve dolayısı ile NIPA ağyapı için PEG'in iyi bir çözücü olmasıdır. Yani su ve PEG 300 molekülleri ayrı olarak ele alındıklarında her ikisi de NIPA ağyapı için iyi bir çözücüdür. Ancak karıştırıldıkları zaman su molekülleri ile PEG zincirleri arasındaki eter oksijeni arasında hidrojen bağları oluşacağı için (Kyritsis ve Pissis, 1997) su-PEG etkileşimi, su-PNIPA ve PEG-PNIPA etkileşmelerinden daha baskın olacaktır. Sonuç olarak suya PEG veya PEG'e su eklenmesi, NIPA jeli içersindeki suyun dışarı çıkmasına neden olur ve jel büzülür. $\phi = 0.6$ 'da minimum hacim değerini alır.

Görüldüğü üzere ağyapının iyonik grup içeriği arttıkça, faz geçişinin meydana geldiği ϕ değeri ve faz geçişinin büyüklüğü artmaktadır. Daha yüksek iyonik gruplu NIPA jellerinde ise (Şekil 1.B) jel içersindeki karşı iyonların osmotik basıncı jel hacmini artırır ve PEG zincirleri konformasyonel entropilerinde fazla bir değişim

olmaksızın jel içersine girebilirler. Sonuç olarak bütün ϕ değerlerinde jel, şişmiş değerini korur.



Şekil 1. NIPA (içi dolu semboller) ve AAm jellerinin (içi boş semboller) hacimce şişme oranlarının (q_v), dış çözeltideki PEG 300 hacim fraksiyonu (ϕ) ile değişimi. Şişme sıcaklığı = 25 °C

Şekilde AAm jellerinin davranışları incelendiğinde, iyonik olmayan jelin bütün PEG konsantrasyonlarında büzüldüğü, PEG konsantrasyonu %80'e vardıktan sonra, nispeten dış çözeltideki bileşimden etkilenmediği görülmektedir. Benzer şekilde en düşük ve en yüksek derecede iyonik grup içeren jeller de ($x_i=0.01$ ve 0.1) bütün PEG konsantrasyonlarında, hacimlerini yavaş bir şekilde değiştirirler. Buna karşılık

$x_i = 0.03$ ve 0.06 olan jeller belirli bir PEG konsantrasyonunda ani bir faz geçişi gösterirler.

Grafikte kesikli çizgilerle gösterilen konsantrasyon aralığında şişmiş ve büzülmüş durumların her ikisi birden gözlenebilir. Ancak bu ikisi arasında bir geçiş durumuna rastlanmaz.

Bu deneysel bulgular, bu konsantrasyon aralıklarında birinci dereceden bir faz geçiş olduğunu ortaya çıkarmıştır. Jelin hacmindeki bu ani değişim %3 AMPS jeli için $\phi = 0.70-0.71$, %6 AMPS içeren jel içinse $\phi = 0.80-0.81$ ile gösterilen kritik PEG konsantrasyonlarında gözlenmiştir.

Deneysel olarak gözlenen bu durumu teorik olarak açıklamak için Flory-Rehner eşitliğinin çözücü-polimer ağıyapı-lineer polimer sistemi için türetilen 8 ve 9 no.lu eşitliklerin paralel olarak çözülmesi gereklidir. Ancak bunun için öncelikle bu iki eşitlikte yer alan ve aşağıda maddeler halinde sıralanan parametrelerin önceden hesaplanmış olması gereklidir.

PEG 300 çözeltileri içersindeki PAAm jelleri için bu parametreler:

- PEG zincirlerinin segment sayısı (y): Bu denemede kullanılan PEG 300 için y segment sayısı aşağıdaki eşitlik yardımıyla 14.7 olarak hesaplanmıştır.

$$y = \frac{M.A_{PEG} / \rho_{PEG}}{\bar{V}_1} \quad (10)$$

Eşitlikte $M.A_{PEG}$ ve ρ_{PEG} , sırasıyla PEG'in molekül ağırlığını ve yoğunluğunu göstermektedir. \bar{V}_1 ise çözücü moleküllerinin molar hacimleridir (18 ml / mol).

- Jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu (v_2^0): 3 no.lu eşitlikten c_0 , başlangıç monomer konsantrasyonu ($c_0 = 0.7$ M) ve 4 no.lu eşitlikten elde edilen \bar{V}_r polimer ağıyapı segmentlerinin molar hacimden yararlanarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ρ_{PAAm} 'in değeri 1.35 g / ml olarak alınmıştır (Ilavsky, M., 1982).

-Ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı (N): İyonik olmayan PAAM jelinin ($f = 0$) hacimce şişme oranından ($q_v = 47 \pm 10$) yararlanarak 2 no.lu eşitlikten ν_2 değerleri ve ν_2 değerlerinden yararlanarak da 6 no.lu eşitlikten N değeri, $N = 1634 \pm 800$ olarak hesaplanmıştır. İyonik grup içeriği yani f değeri ne olursa olsun tüm jellerin çapraz bağ yoğunluğu, dolayısı ile N değeri sabit olduğu için, bu N değerinin çalışmadaki tüm jeller için aynı olduğu düşünülmüş ve hesaplamalarda aynı N değeri kullanılmıştır.

- PAAM ağyapı ile su arasındaki etkileşme parametresi (χ_{12}): Literatürdeki değeri olan 0.48 alınmıştır (Hooper, vd., 1990; Baker, 1994).

- PAAM ağyapı ile PEG arasındaki etkileşme parametresi (χ_{23}): PAAM jellerinin farklı molekül ağırlığına sahip PEG eriyikleri içerisindeki hacimce şişme oranlarından (q_v) 2 no.lu eşitlik yardımı ile önce ν_2 değerleri, ν_2 değerlerinden yararlanarak da 7 no.lu eşitlikten χ_{23} parametresi, 0.041 olarak hesaplanmıştır.

-Su ve PEG etkileşme parametresi (χ_{13}): Önce literatürdeki değeri olan 0.45 alınmıştır (Brandrup ve Immergut, 1975) Ancak bu değer kullanılarak yukarıdaki parametreler yardımı ile 8 ve 9 no.lu eşitliklerin paralel çözümü sonucunda elde edilen ν_2 , dolayısı ile q_v şişme değerleri, deneysel değerlerden oldukça farklı çıkmıştır. Bunun için bu kez deneysel q_v , dolayısı ile ν_2 ve absorpsiyon ölçümlerinden elde edilen deneysel ν_3 değerlerinden yararlanarak yine aynı eşitliklerden χ_{13} parametresi hesaplanmıştır.

Hesaplamalar χ_{13} 'ün dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı aşağıda görülen bir fonksiyon olduğunu ortaya çıkarmıştır.

$$\chi_{13} = 0.31 - 0.21.\phi + 0.11.\phi^2 \quad (11)$$

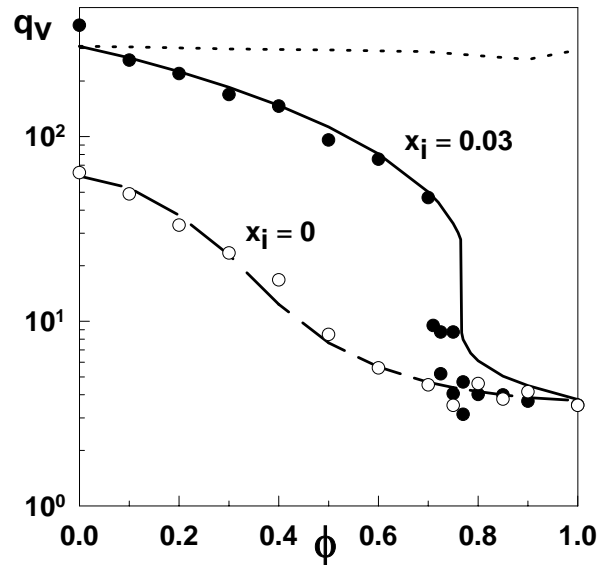
χ_{13} 'ün ϕ 'ye bağlı bu değişimi dikkate alınarak, yukarıda sıralanan parametreler yardımı ile 8 ve

9 no.lu eşitlikler çözüldüğünde jellerin teorik ν_2 değerleri, bundan yararlanarak da 2 no.lu eşitlikten teorik q_v değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 2'de iyonik olmayan ve %3 AMPS içeren PAAM jellerinin deneysel ve teorik şişme oranları bir arada görülmektedir.

Grafikte semboller deneysel değerleri, kesikli çizgilerle gösterilen eğri iyonik olmayan jelin teorik şişme değerlerinin, noktalı çizgilerle gösterilen eğri ise %3 AMPS içeren jelin teorik şişme oranlarını göstermektedir.

Grafikten de görüldüğü üzere iyonik olmayan jel için deneysel ve teorik sonuçlar birbirleriyle son derece uyum içersindedir. Ancak %3 AMPS içeren jelde bu uyumdan bahsetmek söz konusu değildir.



Şekil 2. İyonik olmayan ve %3 AMPS içeren PAAM jelinin dengedeki hacim şişme oranları q_v 'nin dış çözeltideki PEG 300'ün hacim fraksiyonu ϕ 'ye göre değişimi

Bu farklılığın nedenini ortaya çıkarmak için teorik ve deneysel q_v değerleri ile f iyonik segmentlerin mol fraksiyonu arasındaki ilişki incelenmiş, şişmede etkin yük yoğunluğu bulunmaya çalışılmıştır.

- *Şişmede etkin yük yoğunluğu (f)*: İyonik jellerin teorik şişme oranlarının hesaplanmasında ağyapının etkin yük yoğunluğunu önceden bilmek gerekmektedir. Çünkü şişme esnasında ağyapı üzerindeki tüm iyonik gruplar etkin olamamaktadır. Özellikle ortamda PEG gibi bir polimer varsa bu durum oldukça önem kazanmaktadır. Bilindiği gibi PEG, ortamın dielektrik sabitini düşürerek jel içerisinde iyon çifti oluşumunu artırır. Dolayısı ile yük yoğunluğunu azaltır. Bu azalmayı aşağıdaki eşitlikle göstermek mümkündür:

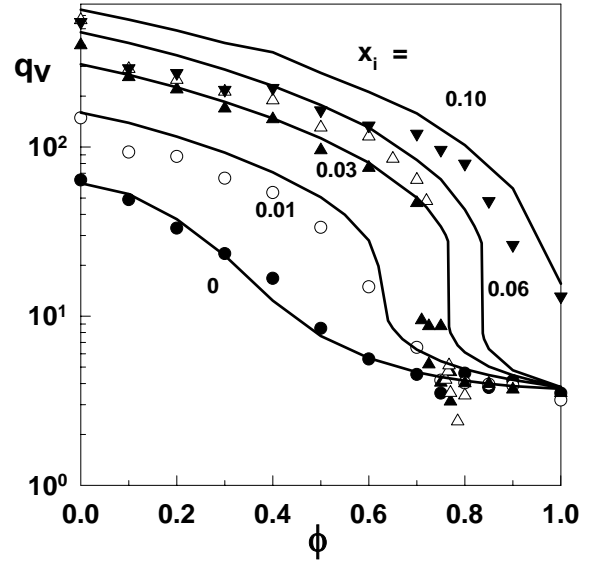
$$f = f_0(1 - A\phi) \quad (12)$$

Eşitlikte f_0 ve f sırasıyla su ve PEG çözeltileri içerisindeki ağyapının yük yoğunluklarını göstermektedir. Ağyapının su içerisindeki yük yoğunluğu (f_0), jelin saf su içerisindeki şişme oranlarından elde edilen $f=31.x_i^{0.54}/N$ bağıntısından hesaplanmıştır. Eşitlikteki diğer parametre A ise, saf PEG eriyiği içerisinde bulunan jelde, iyon çifti oluşturan fraksiyonu gösteren bir sabittir ve jelin saf PEG eriyiği içerisindeki hacimce şişme oranından (q_v), dolayısı ile ν_2 değerlerinden 7 no.lu eşitlik yardımı ile f yük yoğunluklarının hesaplanması sonucunda bulunmuştur. Buna göre $x_i < 0.10$ hidrojelleri için $A = 1$, $x_i = 0.10$ olan hidrojeller için ise $A = 0.9$ olduğu ortaya çıkmıştır.

Tüm bu parametreler dikkate alınarak 8 ve 9 no.lu eşitlikler çözüldüğünde ortaya çıkan teorik şişme oranları, deneysel şişme oranları ile birlikte Şekil 3'te görülmektedir.

Şekilde semboller deneysel değerleri, kalın çizgiler teorik sonuçları göstermektedir.

Genel olarak incelendiğinde teorik ve deneysel sonuçların uyum içerisinde oldukları görülmektedir. Örneğin deneysel olarak sırası ile $\phi = 0.70-0.71$ ve $0.80-0.81$ aralığında birinci dereceden faz geçiş gösteren $x_i = 0.03$ ve 0.06 hidrojelleri için yapılan teorik hesaplamalar sırası ile $\phi = 0.766$ ve 0.873 'te birinci dereceden faz geçişini vermiştir.



Şekil 3. Farklı miktarda iyonik grup içeriklerine sahip AAm jellerinin şişme oranlarında (q_v), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu ϕ 'nin etkisinin teorik sonuçlarla karşılaştırılması

Diğer taraftan Şekil 1'de deneysel şişme oranları görülen PNIPA jellerinin şişme davranışlarını açıklamak için yine 8 ve 9 no.lu eşitliklerden yararlanılmıştır.

PAAm jellerinde olduğu gibi önce, aşağıda sıralanan parametreler hesaplanmıştır:

- PEG 300 moleküllerini segment sayısı (γ): 10 no.lu eşitlik yardımıyla 14.7 olarak hesaplanmıştır.

- Jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu (ν_2^0): 3 no.lu eşitlikten başlangıç monomer konsantrasyonu ($c_0 = 0.7M$) yardımıyla hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan \bar{V}_r 'nin hesaplanması için, 4 no.lu bağıntı kullanılmış, ρ_{PNPA} PAAm'in yoğunluğu olarak poli(akrilamid)'in yoğunluğu olan 1.35 g/ml değeri alınmıştır.

- PNIPA ve su arasındaki etkileşme parametresi (χ_{12}): χ_{12} etkileşme parametresi olarak literatürden alınan ve aşağıda görülen ν_2 , şişmiş jelin polimer hacim fraksiyonu ve T, şişme sıcaklığına bağlı fonksiyon kullanılmıştır.

$$\chi_{12} = 3.415 - \frac{902.2}{T} + 0.518.v_2 \quad (13)$$

Şişme denemeleri 25°C’de gerçekleştirildiği için yukarıdaki bağıntı aşağıdaki gibi yazılabilir ve bu şekilde kullanılabilir.

$$\chi_{12} = 0.3875 + 0.518.v_2 \quad (14)$$

- Ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı (N): İyonik olmayan jelin ($f = 0$) hacimce şişme oranından ($q_v = 27 \pm 2$) yararlanarak 2 no.lu eşitlik yardımıyla v_2 değeri, v_2 değerinden yararlanarak da 6 no.lu eşitlikten $N = 172$ olarak hesaplanmıştır. İyonik grup içeriği yani f değerleri ne olursa olsun, tüm jellerin çapraz bağ yoğunluğu, dolayısı ile iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı (N) sabit olduğu için bu N değerinin tüm jeller için aynı olduğu düşünülmüş ve hesaplamalarda bu N değeri kullanılmıştır.

- Su içerisinde hidrojellerin etkin yük yoğunluğu (f_0): Su içerisinde şişen jellerin etkin yük yoğunlukları 6 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan v_2 değerleri, jellerin hacimce şişme oranlarından (q_v) 2 no.lu eşitlik yardımıyla elde edilmiştir.

- PNIPA ve PEG arasındaki etkileşme parametresi (χ_{23}): Saf PEG eriyiği içinde bulunan PNIPA jelinin ($f = 0$) deneysel v_2 değerlerinden hesaplanmıştır. Bu v_2 değerleri de jelin hacimce şişme oranları (q_v) yardımıyla 2 no.lu eşitlikten elde edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda χ_{23} , 0.0035 olarak ortaya çıkmıştır.

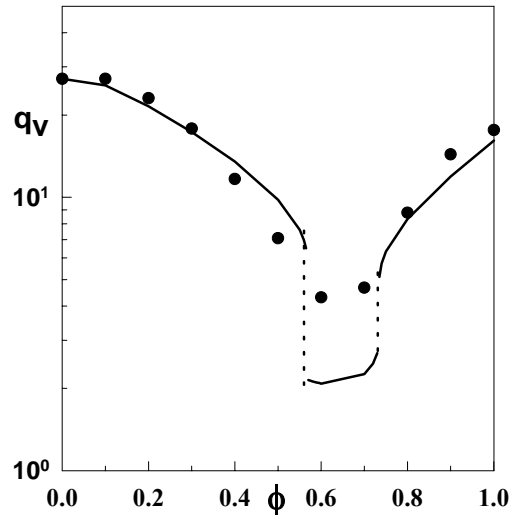
- Ağyapının iyon çifti oluşturma katsayısı (A): Yine iyonik olmayan jelin saf PEG eriyiğindeki şişme oranından (q_v), dolayısı ile 2 no.lu eşitlikten elde edilen v_2 değerinden yararlanarak 7 no.lu eşitlik yardımı ile A katsayısı 0.68 ± 0.01 olarak hesaplanmıştır.

- PNIPA ağyapı ile PEG 300 arasındaki etkileşme parametresi (χ_{13}): χ_{13} etkileşme parametresi için

başlangıçta literatürden alınan 0.45 değeri (Brandrup vd., 1975) kullanılmış, ancak bu değere göre çözüldüklerinde 8 ve 9 no.lu eşitlikler, jelin şişmesinin deneysel olarak gözlenenin aksine, dış çözeltideki PEG konsantrasyonunun (ϕ artışı ile arttığını göstermiştir. Diğer taraftan AAm / AMPS, PEG ve sudan meydana gelen sistemde kullanılan, χ_{13} ’ün ϕ ’ye bağlı 11 no.lu ifade kullanıldığında yine deneysel sonuçlarla uyum göstermediği görülmüştür. Bu nedenle χ_{13} ’ün belirlenmesi için, iyonik olmayan PNIPA jellerinin PEG 300 çözeltileri içerisindeki deneysel şişme değerlerinden (q_v) ve 2 no.lu eşitlik yardımı ile, bu q_v değerlerinden elde edilen v_2 değerlerinden yararlanarak χ_{13} için aşağıda görülen bağıntı ortaya çıkarılmıştır:

$$\chi_{13} = 0.40 - 0.66.\phi \quad (15)$$

χ_{13} ’ün ϕ ’ye bağlı bu değişimi dikkate alınarak yukarıda sıralanan tüm parametreler yardımıyla 8 ve 9 no.lu eşitlikler çözüldüğünde jelleri teorik v_2 değerleri, bundan yararlanarak da 2 no.lu eşitlikten teorik q_v değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4’te iyonik olmayan jelin dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna bağlı deneysel ve teorik şişme oranları (q_v) görülmektedir.

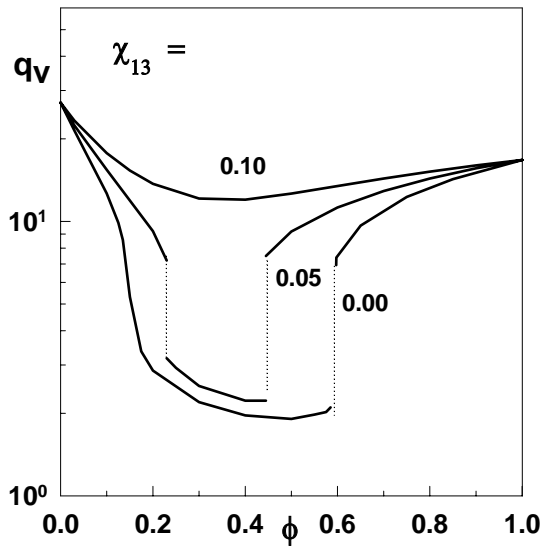


Şekil 4. İyonik olmayan PNIPA jelinin teorik olarak hesaplanan ve dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonuna (ϕ) bağlı bulunan hacimce şişme oranları (q_v)

Şekilde deneysel değerler sembollerle, teorik olarak hesaplanan değerler ise kalın eğri ile gösterilmiştir. Düşey olarak çizilmiş noktalı eğriler ise faz geçiş bölgelerine karşılık gelmektedir.

Görüldüğü gibi büzülmüş bölge ($\phi = 0.6 - 0.7$) dışında, teori deneysel sonuçlar ile büyük bir uyum içersindedir. Ağyapının çökmüş olduğu bölgede teori $\phi = 0.565$ 'te birinci dereceden büzülmeyi ve 0.735 'te ise yeniden şişmeyi göstermektedir. Ancak deneysel sonuçlar burada keskin değil, sürekli bir geçiş olduğunu göstermiştir.

Bu sistem için yukarıda maddeler halinde verilmiş parametreler yardımı ile 8 ve 9 no.lu eşitlikler yeniden analiz edildiğinde büzülmüş bölgede χ_{13} değerinin, jelin hacmine oldukça büyük etkisinin olduğu ortaya çıkmıştır. Bu analiz sonucunda elde edilen sonuçlara göre $\chi_{13}=0, 0.05$ ve 0.10 değerleri için jellerin şişme oranları (q_v) Şekil 5'te gösterilmiştir.

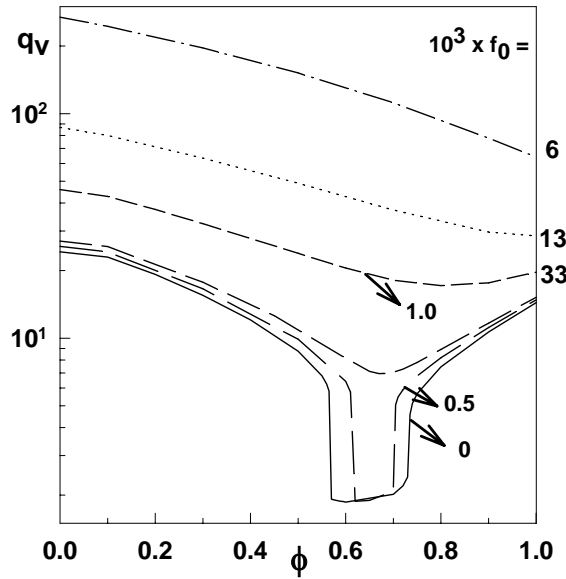


Şekil 5. PEG-su etkileşme parametresi χ_{13} 'ün PNIPA jellerin PEG çözeltilerindeki hacimce şişme oranına (q_v) etkisi

Daha önce bahsedildiği gibi bu sistem için χ_{13} sabit değildir. χ_{13} , 0.40 'tan başlayarak PEG konsantrasyonu ϕ arttıkça azalmaktadır. 15

no.lu eşitliğe göre $\phi \approx 0.6$ 'da χ_{13} 'ün değeri 0 'a yaklaşmaktadır. $\phi \approx 0.6$ 'da χ_{13} 'ün sıfıra yakın olması, yani PEG ve su molekülleri arasındaki etkileşimin maksimum düzeyde olması, bu ϕ değerinde jelin büzülmesine neden olur. $\phi = 0.6$ dışında χ_{13} sıfırdan farklı olacağı için jel bu kısımlarda şişmiş olacaktır. Sonuç olarak jelin bu kısımda "reentrant faz geçişi" göstermesinin nedeni budur. Reentrant faz geçişinin hangi tipte olacağı χ_{13} 'ün gerçek değerine çok hassas bir şekilde bağlıdır.

Diğer taraftan çeşitli yük yoğunluklarına sahip jellerin, yukarıdaki parametreler yardımı ile 8 ve 9 no.lu eşitliklerden teorik ν_2 değerleri, teorik ν_2 değerlerinden yararlanarak da 2 no.lu eşitlik yardımıyla q_v hacimce şişme oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan teorik olarak ϕ 'ye bağlı q_v şişme oranları Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. NIPA jelinin içerdiği iyonik grup miktarına (f) bağlı olarak, dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonu ϕ 'nin, jellerin şişme hacimce oranına (q_v) etkisi

Deneysel değerlerle uyum içersinde olan bu sonuçlara göre, düşük iyonik grup içerikli hidro-jellerde "reentrant faz geçişi" gözlenirken, daha

fazla iyonik gruba sahip olan jeller şişmiş durumda kalırlar.

Teori ve deneysel sonuçların sadece kalitatif anlamda uyum göstermelerine rağmen, bu hesaplamalarla, polimer çözeltilerine daldırılmış jellerin reentrant faz geçişi sergileyecekleri şartlar belirlenebilmektedir. Buna göre gerekli parametreler şunlardır:

$$\chi_{13} \cong \chi_{23} \cong 0 \quad ; \quad f \cong 0 \quad ; \quad \chi_{12} \geq 0.4$$

Sonuçlar

PAAm ve PNIPA jellerinin PEG çözeltileri içerisindeki şişme davranışlarının incelendiği bu çalışmada, PEG'in eriyik halinde PNIPA jeli için iyi bir çözücü olduğu ortaya çıkmıştır.

Yapısındaki izopropil grupları nedeniyle aynı miktarda iyonik grup içermelerine rağmen PNIPA jelleri, PAAm jellerinden 50 kat daha fazla şişmiştir. Ancak, bununla birlikte PEG-su karışımı sözkonusu olduğunda PNIPA jellerinde büzülme davranışı görülmektedir. ($\phi = 0.6$) Çünkü bu durumda, su molekülleri ile PEG zincirlerindeki eter oksijeni arasında hidrojen bağları meydana gelmekte ve dolayısı ile su-PEG etkileşimi, su-PNIPA ve PEG-PNIPA etkileşmelerinden daha baskın bir hale gelmektedir.

Tüm PNIPA jelleri için bu durum sözkonusu olmakla birlikte, %3 AMPS içeren PNIPA jellerinden itibaren iyonik etki daha belirgin olup, jel PEG çözeltileri içerisinde tüm PEG konsantrasyonlarında şişmiş hacmini korumaktadır.

Diğer taraftan PAAm jelleri incelendiğinde, iyonik olmayan ve %1 AMPS içeren PAAm jelinin dış çözeltideki PEG konsantrasyonunun artışı ile sürekli bir şekilde büzüldüğü görülmüştür. %3 ve 6 AMPS içeren jellerin belirli PEG konsantrasyonlarında (%3 AMPS içeren PAAm jeli için $\phi = 0.70 - 0.71$, %6 AMPS içeren jel içinse $\phi = 0.80 - 0.81$) ani bir faz geçişi yaparak, % 10 AMPS içeren PAAm jelinin ise sürekli bir şekilde büzüldüğü görülmüştür.

Gerek PNIPA gerekse PAAm jellerinin PEG çözeltileri içerisindeki bu şişme davranışı Flory-Rehner eşitliği ile analiz edildiğinde bir takım noktaların gözönüne alınmasıyla birlikte, eşitliğin deneysel şişme davranışlarını açıkladığı görülmüştür.

Bu noktalardan birincisi, Flory-Rehner eşitliğindeki f , polimer ağıyapıdaki iyonik segmentlerin mol kesrinin, iyonik grup mol fraksiyonuna (x_i) karşılık gelmediği, f , x_i ve N arasında $f = 31.x_i^{0.54}/N$ şeklinde bir bağıntının olduğudur.

Diğer taraftan PEG çözeltileri içerisindeki jellerin yük yoğunluklarının sabit olmayıp, dış çözeltinin PEG konsantrasyonunun artışının, jelin içindeki iyonların iyon çifti oluşumunu artırarak, etkin yük yoğunluğunu $f = f_0(1 - A\phi)$ şeklinde azalttığını göstermiştir.

Diğer önemli bir nokta χ_{13} etkileşme parametresinin sabit bir değerinin olmamasıdır. Gerek PNIPA gerekse PAAm jeli için χ_{13} 'ün ϕ 'ye bağlı bir fonksiyon olduğu ortaya çıkmıştır. PAAm jeli için χ_{13} , $\chi_{13} = 0.31 - 0.21\phi + 0.11\phi^2$, PNIPA jeli için ise $\chi_{13} = 0.40 - 0.66\phi$ ifadesi ile verilmektedir.

Tüm bu noktalar dikkate alınarak hesaplamalar yapıldığında, deneysel sonuçlarla Flory-Rehner teorisinden elde edilen teorik sonuçların çok büyük bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Kaynaklar

- Adachi, K., Nakamoto, T., Kotaka, T., (1989). Swelling equilibrium of solution cross-linked polybutadiene networks in polyisoprene solutions, *Macromolecules*, **22**, 3106.
- Baker, JP., (1994). Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of cationic acrylamide-based hydrogels, *Macromolecules*, **27**, 6, 1446.
- Bastide, J., Candau, S., Leibler, L., (1981). Osmotic de-swelling of gels by polymer-solutions, *Macromolecules*, **14**, 3, 719-726.

- Boyer, RF., (1945). Deswelling of gels by high polymer solutions, *Journal Chemical Physics*, **13**, 363.
- Brandrup, J., Immergut, E.H., (1975). *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley, page IV-133.
- Good, WR., Cantow, HJ., (1979). One and 2 component hydrogels.3.De-swelling and compression measurements on one-component hydrogels, *Journal of Macromolecule Chemistry*, **180**, 11, 2605-2613.
- Hecht, AM., Stanley, HB., Geissler, E., Horkay, F., Zrinyi, M., (1993). Osmotic and scattering properties of polymer gels containing free chains, *Polymer*, **34**, 13, 2894-2897.
- Hild, G., Froelich, D., Benoit, H., Rempp, P., (1972). Thermodynamic properties of model networks prepared by anionic copolymerizations, *Macromolecule Chemistry*, **151**, 59.
- Hooper, HH., Baker, JP., Blanch, HW., Prausnitz, JM., (1990). Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels, *Macromolecules*, **23**, 4, 1096.
- Horkay, F., Zrinyi, M., (1986). Studies on mechanical and swelling behavior of polymer networks on the basis of scaling concept.6.Gels immersed in polymer-solutions, *Journal Macromolecule Science B*,**3**, 307-334.
- Ilavsky, M., (1982). Phase-transition in swollen gels.2.Effect of charge concentration on the collapse and mechanical behavior of polyacrylamide networks, *Macromolecules*, **15**, 3, 782-788.
- Ishiado, T., Akagi, M., Sugimoto, H., Iwai, Y., Arai, Y., (1993). Swelling behavior of poly(N-isopropylacrylamide) gel in poly(ethylene glycol)-water mixtures, *Macromolecules*, **26**, 7361.
- Kayaman, N., Okay, O., Baysal, BM., (1997).Phase transition of polyacrylamide gels in PEG solutions, *Polymer Gels Networks*, **5**, 2, 167.
- Kayaman, N., Okay, O., Baysal, BM., (1998). Swelling of polyacrylamide gels in polyacrylamide solutions, *Journal of Polymer Science Part B.-Polymer Physics*, **36**, 8, 1313.
- Khokhlov, AR., Kramarenko, EY., (1993). Collapse of polymer gel induced by complex-formation with linear polymers, *Makromolecule Theory and Simulations*, **2**, 2,169.
- Kyritsis, A., Pissis, P., (1997). Dielectric studies of polymer-water interactions and water organization in PEO/water systems, *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **35**, 10, 1545.
- Sakurada, I., Nakajima,A.,Aoki, H.,(1959). Phase equilibria in ternary systems containing a solvent, a linear polymer and a crosslinked polymer, *Journal Polymer Science*, **35**, 507.
- Poh, B.T., Adachi, K., Kotaka, T., (1987). Solution-cross-linked networks.1.Swelling and absorption behavior of natural rubber networks, *Macromolecules*, **20**, 2563.
- Vasilevskaya, VV., Khokhlov, AR., (1992). Swelling and collapse of polymer gels in polymer solutions and melts, *Macromolecules*, **25**, 1, 384-390.